

③ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公告

⑤ 特許公報(B2)

昭62-5123

④ Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	⑨公告 昭和62年(1987)2月3日
A 61 K 7/46		7306-4C	
A 23 L 1/226		2104-4B	
A 24 B 3/12		7235-4B	
		7235-4B	
A 61 K 47/00	3 2 2	L-6742-4C	
C 11 D 3/50		7144-4H	
C 07 D 311/04		6640-4C	
			発明の数 1 (全6頁)

⑥ 発明の名称 香料、香料組成物又は香料添加製品の嗅い特性の改質、改良又は強調法

⑦特 願 昭54-4036

⑧公 開 昭54-109978

⑨出 願 昭54(1979)1月18日

⑩昭54(1979)8月29日

優先権主張 ⑪1978年1月20日⑫スイス(CH)⑬620/78-1

⑭発 明 者 エルリング・サント スイス国ジュネーブ・ヴェンシー・シュマン・ド・ラ・ト
ウール・ド・ピンシャト12

⑮発 明 者 ローランド・アッシー スイス国ジュネーブ・ベルネックス・シュマン・ド・サウ
ル101

⑯発 明 者 ヴアルター・シエンク スイス国ジュネーブ・アヴニユー・ヴェーバー5

⑰出 願 人 フィルメニツヒ・ソシ スイス国ジュネーブ・ルート・ド・レーン(書地なし)
エテ・アノニム

⑱代 理 人 弁理士 矢野 敏雄

審 査 官 佐 伯 と も 子

1

2

③ 特許請求の範囲

1 香料、香料組成物又は香料添加製品の嗅い特性の改質、改良又は強調法において、香料、香料組成物又は香料添加製品に嗅い効果量の式：

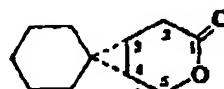


(I)

(式中、シクロヘキシル基は点線で示したようにラクトン環の3又は4位で炭素原子に結合している)で示されるラクトンを加えることを特徴とする、香料、香料組成物又は香料添加製品の嗅い特性の改質、改良又は強調法。

発明の詳細な説明

本発明は、香料、香料組成物又は香料添加製品に嗅い効果量の式：



(I)

5 (式中、シクロヘキシル基は点線で示したようにラクトン環の3又は4位で炭素原子に結合している)で示される新規ラクトン、すなわち3-シクロヘキシル-ペンタノリド及び4-シクロヘキシル-ペンタノリドを加えることを特徴とする香料、香料組成物又は香料添加製品の嗅い特性の改質、改良又は強調法に関する。

更に、本発明は、

(A) シンナムアルデヒドをエチルビニルエーテルで処理して2-エトキシ-4-フェニル-3-4-ジヒドロ-2H-ピランを生ぜしめ、得られる生成物を水素化して3-シクロヘキシル-ペンタノール-1-5-ジオールを生ぜしめ、最後に前記ジオールを脱水素触媒の存在下で加熱して3-シクロヘキシル-ペンタノリドを生ぜしめ

(2)

特公 昭 62-5123

3

るか、又は

四 3-シクロヘキシル-シクロペンタノンに有機過酸で処理して3-シクロヘキシル-ペンタノリドと4-シクロヘキシル-ペンタノリドとの混合物を生ぜしめることより成る、前記した式(1)の化合物の製造法に関連する。

高価な天然材料の代替物を得るため又は本来の嗅い特性を再現するために、香料工業界は容易に入手し得る原料から出発して新規の香料化合物を合成するため多大の努力を払っている。

これまで若干のアルキル置換ラクトン、殊に置換アルキル基で置換された該ラクトンが香料成分として提案されてきた。例としては、強烈な脂肪様、クリーム様及びピーチ様香気の優れた持続性によつて特許づけられる3-ウンデカラクトン(S.アークトンダー (Arclander)、"パーフュームズ・アンド・フレーバー・ケミカルズ (Perfumes and Flavor Chemicals)", "Montclair N.J., 1969年; 第3025項参照) ならびに香料製造分野において果実様、ナッツ様、油様及びクリーム様の強烈で持続性の香気が評価される3-デカラクトン及び3-ドデカラクトン(S.アークトンダー (Arclander)、前掲書中; それぞれ第829項及び第1103項参照) が挙げられる。

意外なことに、この文献の報告とは異なり、式(1)の化合物、すなわち3-シクロヘキシル-ペンタノリド及び4-シクロヘキシル-ペンタノリドは本質的に嗅い特性に関して前記ラクトンとは異なり、これらは香料製造分野で、例えば香料組成物製造用成分として有利に使用し得ることが判明した。

式(1)の化合物は、本来の特に強烈かつ持続性の香気、同時に甘く香ばしい、昔を思い起させる確かなクマリン様を特徴とする。式(1)の化合物を使用することによつて、香料製造者は現在香ばしい嗅い特性の範囲で新しい及び本来の嗅いのニュアンスを再現することができる。更に嗅いの持続性により、式(1)の化合物はラベンダー様、スパイシイ又はクマリン様香料組成物の"基礎"香調を高める。

実際、式(1)の化合物は広範囲の適用、例えば花香様、果実様、木香様、スパイシイ、シプレ-様又は"しだ"香調のような種々の嗅い特性

4

の改善又は向上に使用することができる。該化合物は、有利に例えば石鹸、洗剤、家庭用材料又は化粧品のような種々の製品に芳香を与えるために使用することもできる。

5 所望の結果を達成するために、式(1)の化合物を非常に広範囲の量割合で使用することができる。この値は、添加される配合剤の性質ならびに添加されかつ効果を望み通りに得る材料の性質に左右される。例えば香料組成物の製造には、式

10 (1)の化合物を完成組成物の総重量に対して約0.1~10重量%又は20重量%から成る割合で使用することができ、最も重要な結果は約1~10重量%から成る割合を使用することによつて得られる。しかし、これらの量比はまったく例示的なものである。

本発明に関連して、式(1)の両化合物、すなわち3-シクロヘキシル-ペンタノリド及び4-シクロヘキシル-ペンタノリドは3-シクロヘキシル-シクロペンタノンからこれらを有機過酸で20 処理することによつて容易に製造し得る。バイヤー・ヒリガー転位反応によつて進行する該処理は公知技術によつて行なうことができる(例えば、H.O.ハウス (House)、"モダン・シンセティック・リアクションズ (Modern Synthetic 25 Reactions)", "W.A.ベンジヤミン (Benjamin)、インコーポレイテッド (Inc.)、New York, 1965年、第123頁以降参照)。すなわち、例えば前記反応は適当に過酢酸、過酢酸、トリフルオール過酢酸、モノ過マレイン酸、過安息香酸又はモノ過フタル酸のような過酸の作用によつて実施することができるが、過酢酸及び過酢酸が優れている。更に有機過酸は相応する有機酸に過酸化水素を作用させることによつてその場で生成することもできる。反応は水性媒体中でハロゲン化炭化水素、例35 えばシクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、トリクロロエチレン又はジクロロエチレンのような不活性有機溶剤の存在下に実施し得る。また、反応は緩衝剤、例えば有機カルボン酸のアルカリ金属塩の存在下に実施することもできる。この目的のためには、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、プロピオン酸ナトリウム、プロピオン酸カリウム、酪酸ナトリウム、酪酸カリウム、修酸ナトリウム、修酸カリウム、クエン酸ナトリウム、クエン酸カリウ

(3)

特公 昭 62-5123

5

6

ム、酒石酸ナトリウム又は酒石酸カリウムを有利に使用することができる。

前記方法によつて直接的に製造した場合得られる反応生成物は3-シクロヘキシルペンタノリドと4-シクロヘキシルペンタノリドとの混合5物から成り、該生成物は本発明においてそのまま使用することができる。すなわち実際に前記混合物をその2成分に分離することは所望の香氣結果の達成にとつて必ずしも必要でないことに注目すべきである。

しかし、このような分離が要求される場合、双方の3-シクロヘキシルペンタノリド及び4-シクロヘキシルペンタノリドは、相応する不飽和誘導体の混合物、すなわちそれぞれ3-シクロヘキシルペンタノリド及び4-シクロヘキシルペンタノリド2-エノール及び4-シクロヘキシルペンタノリド2-エノール(Sharpless他、J. Amer. Chem. Soc., 第95巻、第6137頁、1977年に記載の方法参照)の形成、前記の2つの不飽和ラクトンの分離及びその後の水素化によつて純粋な状態で分離することができる(このような分離の詳細な参考例2を参照)。

前記の出発物質として使用される3-シクロヘキシルペンタノリドは、例えば本明細書の参考例2に記載したように第一銅塩の存在下にシクロペンタノリド2-エノール1-オンをシクロヘキシルクロリドで処理することによつて得ることができる。

本発明に関連して、純粋な3-シクロヘキシルペンタノリドは容易にシンナムアルデヒド及びエチルビニルエーテルから出発し、得られる生成物を水素化し、その後脱水素触媒の存在下で該水素化生成物を加熱することによつて製造することができる。

前記製造方法の第1工程はシンナムアルデヒドへのエチルビニルエーテルのディールス・アルド35-環付加から成り、“ジャーナル・オブ・ズイ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティー”(J. Amer. Chem. Soc.)、第72巻、第3079頁、1950年に記載されているように行なわれる。

更に、こうして得られる2-エトキシ-4-フエニル-3-4-ジヒドロ-2H-ピランを水素化すると、3-シクロヘキシルペンタノリド1・5-ジオールを生じる。このような水素化は文献で芳香族化合物を相応するシクロヘキシル誘導体

に還元するため実地で使用される技術によつて、すなわち高圧で及び金属触媒の存在下に実施される。例えば、酸化白金、ランーニッケル、ロジウム又はルテニウムのような触媒はこの遂行に使用され、水素化は約50~300mmHg程度の気圧で、有利にステンレス鋼製オートクレーブ中で実施される。本発明に関連して、該水素化は木炭上のルテニウムの存在下に約200mmHgの気圧で行なわれる。

10 こうして得られる3-シクロヘキシルペンタノリド1・5-ジオールのその後の処理は、脱水素触媒の存在下での3-シクロヘキシルペンタノリド1・5-ジオールの加熱から成る。この前記ジオールの相応するラクトンへの内部転換は実地で普通15に使用される脱水素触媒の存在下で行なうことができる(例えば、Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 第VI/2巻、第717頁以降、1963年参照)。例えば銅、重クロム酸銅、銀、ニッケル又はコバルトのような金属触媒は、20 有利に約220°C~320°Cの温度で使用される。本発明方法の優れた実施態様によれば、該反応は銅を含有する触媒の存在下に約260°C程度の温度で行なわれる。

本発明を次の参考例及び実施例によつて詳説するが、この場合温度は°Cを表わし、略語は当分野における通常の意味を有する。

参考例 1

3-シクロヘキシルペンタノリド

(a) 桂皮アルデヒド313g (2.37モル)、エチルビニルエーテル290g (4.03モル) 及びヒドロキノン46gを1ℓステンレス鋼製オートクレーブ中(約20気圧)で、200°Cで16時間加熱した。このようにして得られた粗生成物を分留した後、沸点89°/0.02mmHgの2-エトキシ-4-フエニル-3-4-ジヒドロ-2H-ピラン422g (収率87%)が単離された。

IR: 1640, 1230, 1095, 1030, 700cm⁻¹;

NMR (90MHz): 1.27, 2.02, 3.82, 4.8, 5.08, 6.81及び7.28 ppm;

MS: 204(9), 176(1), 158 (90), 145(2), 131 (86), 115 (23), 104 (29), 91 (25), 72 (100), 63(3), 51 (15), 43 (84).

(b) 上記化合物160g (0.735モル)、水26.5g (1.47モル) 及び1・2-ジメトキシエタン

(4)

特公 昭 62-5123

7

8

150gをステンレス・スチール・オートクレーブ中で木炭上5%ルテニウム3.0gの存在下に20時間水素添加した(温度165°C、圧力200気圧 H_2)。室温に冷却し、濾過し、減圧下に蒸発させた後、粗生成物172gが得られた。これを分留すると最終的に沸点137°C/0.01mmHgの3-シクロヘキシルペンタノン-1・5-ジオール100g(収率73%)が得られた。

IR: 3330, 1740, 1460, 1060, 920 cm^{-1} ;

NMR (60MHz): 1.2, 1.52, 2.25及び3.68 δ ppm;

MS: m/e: 150(2), 140(27), 124(26), 109(16), 96(44), 83(53), 68(68), 67(68), 55(100), 41(65)。

(c) 無機担体上50%の酸化銅800gをガラスカラム(長さ: 90cm; ϕ 3cm)に注ぎ、従来の方法に従って水素添加し、このように準備されたカラムを250mlの反応容器に挿入付けた。装置全体を減圧下(1mmHg)に保持し、容器を300°Cに加熱し、カラムを260°Cとする。次いで、3-シクロヘキシルペンタノン-1・5-ジオール115g(0.61モル)を熱い容器中に滴加し(15g/1時間の割合)、カラムを通じ蒸発させると、3-シクロヘキシルペンタノリド約75%及び3-シクロヘキシル-3・4-ジヒドロ-2H-ピラン約25%から成る粗生成物104gが得られる。前記物質の分留により、最終的に沸点116°C/0.2mmHgの所望の生成物70g(収率62%)が純粋な状態で得られる。

IR: 1740, 1445, 1400, 1250, 1230, 1170, 1080 cm^{-1} ;

NMR (90MHz): 1.2, 1.75, 2.23, 2.68, 4.22, δ ppm;

MS: m/e: 137(11), 109(3), 100(88), 99(100), 83(28), 67(23), 55(69), 41(46)。

参考例 2

3-シクロヘキシルペンタノリド及び4-シクロヘキシルペンタノリド

98%硫酸138.0g(3モル)及び35%過酸化水素水8.9g(0.25モル)を密閉容器下に500ml容器中に注いだ。40°Cに加熱した前記混合物に、3-シクロヘキシルシクロペンタノン33.2g(0.20モル)を漸次加えた(約1時間; 反応温

度: 40~50°C)。更に、反応混合物を1時間攪拌し、過剰の硫酸を減圧下に除去する。次いで、このようにして得られた残分を塩化メチレン(3 \times 100ml)で抽出し、 $NaHCO_3$ 飽和水溶液(3 \times 30ml)で洗浄し、次いで水(2 \times 50ml)で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させ、最終的に蒸発させると、ビグロウ(VIGREUX)塔を経て蒸留させた後に、沸点110~115°C/0.01mmHgの3-シクロヘキシルペンタノリド及び4-シクロヘキシルペンタノリドの65:35の混合物29.2g(収率80%)が得られた。

このようにして得られた混合物(これは本発明においてそのまま使用できる)は次のような特徴を示した。

IR: 1740, 1450, 1405, 1258, 1185, 1080 cm^{-1} ;

NMR (90MHz): 1.14, 1.74, 2.41, 4.25 δ ppm;

MS: m/e: 164(5), 151(4), 134(7), 127(9), 109(8), 100(83), 99(100), 81(35), 67(37), 55(81), 41(61)。

前記混合物中の3-シクロヘキシルペンタノリドと4-シクロヘキシルペンタノリドの比率の決定、並びに純粋な状態での製造は、次のように行なつた: 前記混合物3.0gをシャープレス(Sharpless)等によるジャーナル・オブ・ゼ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティー(J. Amer. Chem. Soc.), 第95巻, 第6137頁(1973)に記載された方法に従い塩化フェニルセレンで処理し、ビグロウ塔を介して蒸留した(沸点107°C/0.01mmHg)後、未反応出発物質約20%と3-シクロヘキシルペンタ-2-エン-2-オリド及び4-シクロヘキシルペンタ-2-エン-2-オリドの65:35の混合物約80%から成る生成物1.5gが得られた(ガスクロマトグラフィー分析による(クロモソルブ(CHROMOSORB)上アピエゾン(APIEZON) L60~80メッシュ、215°C, He120ml/分、長さ2.5m)。

次いで、前記ペンタ-2-エン-2-オリドの各々を前記ガスクロマトグラフィーにより別個に単離し、最終的に大気圧で水素添加する(溶媒: エチルアルコール、触媒: 木炭上5%白金)と、
(a) 3-シクロヘキシルペンタノリド(同定、参考例1参照)及び

(b) 4-シクロヘキシルペンタノリド

(5)

特公 昭 62-5123

9

10

IR : 1740、1445、1400、1235、1180、1050 cm^{-1} ;NMR (90MHz) : 1.22、1.82、2.54、3.91、4.51 δ ppm ;

MS : m/e : 182(9)、184 (21)、151 (20)、134 (31)、127 (37)、109 (27)、100 (48)、81 (71)、67 (70)、55 (100)、41 (77)。

前に出発物質として使用された3-シクロヘキシル-シクロペンタノンに次に指示するように製造された：塩化シクロヘキシル18.6g (0.148モル) を250ml 容器中の金属マグネシウム3.6g (0.150グラム原子) に、窒素雰囲気下、沈澱結晶の存在中で滴加した。反応混合物を1時間加熱還流させ、次いで0℃に冷却し、沃化第一銅1.42g (0.074モル) をこれに添加した。反応混合物を-8℃に冷却した後、テトラヒドロフラン40ml中のシクロペンタ-2-エン-1-オン5.74g (0.070モル) を該混合物に滴加した。-8℃で1時間攪拌した後、反応混合物を碎氷100g上に注ぎ、水中の15%塩酸で酸性にし (pH 4~5)、最後にアンモニア水溶液を添加して中和した。NH₄Cl 10gを添加した後、反応混合物をエーテル (3×300ml) で抽出し、水 (3×100ml) で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥させ、最後に蒸発させると、粗生成物13.2gが得られた。カラムクロマトグラフィー (中性Al₂O₃、溶離剤：トルエン)、次にビグロ-塔での蒸留による精製の後、沸点50℃/0.005mmHgの所望の生成物7.0g (収率60%) が得られた。

IR : 1745、1450、1400、1160 cm^{-1} ;NMR (60MHz) : 1.1、1.73、2.15、2.49 δ ppm ;

MS : m/e : 166 (30)、137 (15)、122 (11)、109(5)、84 (52)、83 (100)、67 (24)、55 (69)、41 (34)。

実施例 1

“シダ様 (Fougère)” 系の芳香基剤組成物を次の成分 (重量部) を混合することにより調合した。

ムスク・キシレン

ヘリオトロピン

サリチル酸ベンジル

サリチル酸アミル

メチルジヒドロジャスモネート (1)

シクラメンアルデヒド

バツチエリー油

フェニルエチルアルコール

リナロール

5 ゲラニオール

酢酸ベンジル

酢酸テルベニル

プチグレン油

合成ゲラニウム油

10 合成ベルガモット油

ラバンディン油

全 1000

(1) HEDIONE® (FIRMENICH, SA社)

典型的な“シダ様 (Fougère)” 組成物として定義される、前記基剤は有利に、例えばローション、化粧石鹸又は化粧クリームのような芳香付けされ製品の製造に使用される。

次いで、前記基剤を次の芳香組成物 (重量部) を製造するために使用した：

成 分	組成物		
	A	B	C
基剤組成物	900	900	950
3-シクロヘキシル- ペンタノリド	100	—	—
参考例2の生成物 ¹⁾	—	100	—
クマリン	—	—	50
全	1000	1000	1000

1) 3-シクロヘキシル-ペンタノリ

ドと4-シクロヘキシル-ペンタノ

リドとの65:35の混合物

このようにして製造された芳香組成物を最終的に香料専門家のグループによる芳香評価に出したところ、次のように特長づけされた。

組成物A：基剤の香りより強力で、かつ離れない香りを有する。ラベンダーの香りが良く特長づけられている。

組成物B：基剤より強力で、かつ離れない香りを有し、ラベンダーの香りが良く特長づけられている。

組成物C：基剤の香りより強力で、かつ離れない香りを有する。ラベンダーの香りは組成物A及びBより顕著である。

(6)

特公 昭 62-5123

11

12

実施例 2

次の化粧石鹸を通常の技術に従って、次に記載した成分を混合することにより製造した(重量部)：

成 分	石鹸A	石鹸B
市販石鹸ペースト	1000	1000
3-シクロヘキシルペンタノリド	5	—
参考例2の生成物 ¹⁾	—	5

- 1) 3-シクロヘキシルペンタノリドと4-シクロヘキシルペンタノリドとの65:35の混合物

次いで、このようにして製造された化粧石鹸を芳香評価にかけたところ、次のように特徴づけられた：

石鹸A：感じのよい新鮮でスパイシーな香りを有し、ラベンダーの香りを想起させる。

石鹸B：新鮮でスパイシーな香りを有し、ラベンダーの香りを想起させる。

実施例 3

芳香付けされた洗剤粉末を通常の技術に従って、次の成分を混合することにより製造した。

成 分	試料A	試料B
市販洗剤粉末	1000	1000
3-シクロヘキシルペンタノリド	2	—
参考例2の生成物 ¹⁾	—	2

- 1) 3-シクロヘキシルペンタノリドと4-シクロヘキシルペンタノリドとの65:35の混合物

次いで、このようにして製造された2種の試料を芳香評価にかけたところ、次のように特徴づけられた：

試料A：感じのよい新鮮な芳香を有し：ラベンダーの香りを想起させる。

試料B：感じのよい新鮮な芳香を有し：ラベンダーの香りを想起させる。